

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-267212

(43)Date of publication of application : 29.09.2000

---

(51)Int.Cl. G03C 1/035  
G03C 1/005  
G03C 1/015  
G03C 1/34

---

(21)Application number : 11-066650

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 12.03.1999

(72)Inventor : TAKAHASHI SHIGEAKI

---

## (54) SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL AND ITS MANUFACTURE

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the silver halide photographic sensitive material high in sensitivity and improved in decrease of sensitivity due time elapse.

SOLUTION: The silver halide photographic sensitive material is characterized by having at least one layer containing dihydroxybenzene compounds, and a hydrophilic colloidal layer containing flat silver halide grains satisfying the following conditions: each flat silver halide grains has (1, 1, 1) faces as principal faces and a corresponding circle diameter of 0.5-3.0  $\mu\text{m}$  and a thickness of 0.07-0.7  $\mu\text{m}$ , and each grain has the protuberance to which silver halide having a face-centered cubic lattice structure is epitaxially attached, and each protuberance is located on the circumference of each host flat silver halide grain, and these silver halide protuberances are formed in the conditions when the following average distance between each grain is minimum at the time from the start of grain growth to the end of the growth, where the average distance between each grain means the volume of a reactant solution divided by cube root of the number of the growing grains in the reactant solution.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-267212  
(P2000-267212A)

(43) 公開日 平成12年9月29日 (2000. 9. 29)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
G 0 3 C	1/035	G 0 3 C	1/035
	1/005		1/005
	1/015		1/015
	1/34		1/34
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 17 頁)			
(21) 出願番号	特願平11-66650	(71) 出願人	000001270 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿 1 丁目26番 2 号
(22) 出願日	平成11年 3 月12日 (1999. 3. 12)	(72) 発明者	高橋 成明 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会 社内 Fターム(参考) 2H023 BA01 BA03 BA04 BA07 CC09

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、高感度で経時による感度低下の改良されたハロゲン化銀写真感光材料を提供する事にある。

【解決手段】 下記条件を満たす平板状ハロゲン化銀粒子を含有する親水性コロイド層を有し、かつジヒドロキシベンゼン類を含有する層を少なくとも一層有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

- 1) (1, 1, 1) 面を主平面とし、円相当直径が0.5～3.0 μm、厚みが0.07～0.7 μmである。
- 2) エピタキシー接合部を形成する面心立方格子構造のエピタキシャル付着したハロゲン化銀突起部を含む。
- 3) 上記ハロゲン化銀突起部は、ホスト平板粒子の周縁部に位置する。
- 4) 成長開始から成長終了までの間に下式で示される平均粒子間距離が極小値を有する条件下において、該極小値の近傍の時期に上記ハロゲン化銀突起部を形成する。ここにおいて、

平均粒子間距離 = (反応液の体積 / 反応溶液中の成長粒子数)<sup>1/3</sup>

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記条件を満たす平板状ハロゲン化銀粒子を含有する親水性コロイド層を有し、かつジヒドロキシベンゼン類を含有する層を少なくとも一層有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

1) (1, 1, 1)面を主平面とし、円相当直径が0.5～3.0 $\mu$ m、厚みが0.07～0.7 $\mu$ mである。  
2) エピタキシー接合部を形成する面心立方格子構造のエピタキシャル付着したハロゲン化銀突起部を含む。

3) 上記ハロゲン化銀突起部は、ホスト平板粒子の周縁部に位置する。

4) 成長開始から成長終了までの間に、下式で示される平均粒子間距離が極小値を有する条件下において、該極小値の近傍の時期に上記ハロゲン化銀突起部を形成する。ここにおいて、

平均粒子間距離 = (反応液の体積 / 反応溶液中の成長粒子数)<sup>1/3</sup>

【請求項2】 請求項1に記載のハロゲン化銀写真感光材料の親水性コロイド層に含有される平板状ハロゲン化銀粒子が、成長開始から終了までの間に限外濾過されることにより製造されたことを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高感度で保存したときに感度低下のない、ハロゲン化銀写真感光材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、ハロゲン化銀写真感光材料の処理時間の短縮への要望は益々高まっている。例えば、医用分野では定期健康診断、人間ドックなどの普及、一般診療における診断を含めた検査が急激に増加し、そのためX線写真の撮影数量が増加し、また救急医療の面からも含めて、撮影後の現像処理の更なる迅速化が望まれている。

【0003】 しかし、処理の迅速化のためには、現像、定着、水洗、乾燥等の各処理工程の処理時間の短縮化が必要であり、それぞれの工程での負荷が大きくなる。例えば、単に現像時間を短くすると、従来の感材では、画像濃度の低下即ち感度の低下を伴う。このため、現像液の活性度を向上させたり、感材の感度をあらかじめ高く設定すること等が必要となってくる。

【0004】 近年、Journal of Imaging Science Volume 32, No. 4 (1988年 7, 8月)、特開平8-171164号等に記載されているエピタキシー接合部を形成する面心立方格子構造のエピタキシャル付着したハロゲン化銀突起部を含む、平板状ハロゲン化銀粒子を用いた高感度技術が紹介されている。この技術は平板状ハロゲン化銀粒子の主平面の周縁部にエピタキシャル付着したハロゲン化銀

突起部を形成して、高感度が達成出来るというものである。しかしながらこの技術は、この粒子を含有する乳剤を塗布したハロゲン化銀写真感光材料の感度が経時で低下していくという欠点を有していた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 以上より、本発明の目的は、高感度で経時による感度低下の改良されたハロゲン化銀写真感光材料を提供する事にある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は以下の手段により達成される。

【0007】 1. 下記条件を満たす平板状ハロゲン化銀粒子を含有する親水性コロイド層を有し、かつジヒドロキシベンゼン類を含有する層を少なくとも一層有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【0008】 1) (1, 1, 1)面を主平面とし、円相当直径が0.5～3.0 $\mu$ m、厚みが0.07～0.7 $\mu$ mである。

【0009】 2) エピタキシー接合部を形成する面心立方格子構造のエピタキシャル付着したハロゲン化銀突起部を含む。

【0010】 3) 上記ハロゲン化銀突起部は、ホスト平板粒子の周縁部に位置する。

【0011】 4) 成長開始から成長終了までの間に、下式で示される平均粒子間距離が極小値を有する条件下において、該極小値の近傍の時期に上記ハロゲン化銀突起部を形成する。ここにおいて、

平均粒子間距離 = (反応液の体積 / 反応溶液中の成長粒子数)<sup>1/3</sup>

2. 前記1に記載のハロゲン化銀写真感光材料の親水性コロイド層に含有される平板状ハロゲン化銀粒子が、成長開始から終了までの間に限外濾過されることにより製造されたことを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の製造方法。

【0012】 以下、本発明を詳述する。

【0013】 本発明の平板状ハロゲン化銀粒子は、二つの対向する並行な主平面を有し、主平面は(1, 1, 1)面である。円相当直径は0.5～3.0 $\mu$ mで、好ましくは0.5～2.0 $\mu$ mである。厚みは0.07～0.7 $\mu$ mで、好ましくは0.1～0.7 $\mu$ mである。これらの平板状ハロゲン化銀粒子の製法については、公知の技術であり、米国特許第4,434,226号、同第4,439,520号、同第4,414,310号、同第5,314,793号、同第5,334,495号、同第5,358,840号、同第5,372,927号等に記載されている。本発明において、「平板状ホスト粒子」とは、このような、公知の技術で調製された平板状ハロゲン化銀粒子をいう。

【0014】 本発明のハロゲン化銀粒子は、上述した平板状ホスト粒子を調製した後、前記エピタキシー接合部

を形成する面心立方格子構造のエピタキシャル付着したハロゲン化銀突起部を含み、該ハロゲン化銀突起部は、平板状ホスト粒子の周縁部に位置するように調製することにより得られる。

【0015】本発明の平板状ホスト粒子のハロゲン組成は、臭化銀、沃臭化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀のうちのいずれかが好ましい。沃化銀を含む場合、沃化銀含有率は0.25モル%～10モル%が好ましく、0.25モル%～6モル%が更に好ましく、0.4モル%～2モル%が特に好ましい。平板状ハロゲン化銀粒子に少量の塩化銀を含有させることは可能であり、例えば米国特許第5,372,927号には、塩化銀含有率が0.4～20モル%の塩臭化銀平板状粒子について記載されている。

【0016】本発明において、円相当直径とは、平均投影面積径（以下粒径と記す）のことで、該平板状ハロゲン化銀粒子の投影面積の円相当直径（該ハロゲン化銀粒子と同じ投影面積を有する円の直径）で示され、厚みとは平板状ハロゲン化銀粒子を形成する2つの平行な主平面間の距離を示す。

【0017】本発明の平板状ハロゲン化銀粒子は結晶学的には双晶に分類される。双晶とは、一つの粒子内に一つ以上の双晶面を有するハロゲン化銀結晶であるが、双晶の形態の分類はクラインとモイザーによる報文フォトグラフィッシュ・コレスポンデンス (Photographiche Korrespondenz) 99巻99頁、同100巻57頁に詳しく述べられている。

【0018】本発明の平板状ハロゲン化銀粒子は、ハロゲン化銀突起部を、平板状ホスト粒子の周縁部に形成することにより、調製される。ここで、本発明において平板粒子の周縁部とは、平板粒子の主平面の外周と、外周からの距離が平板粒子の円相当径の10%である点の集合により示される線分とで囲まれる範囲を指すこととする。

【0019】本発明の、ハロゲン化銀突起部（以後ハロゲン化銀突起部と呼ぶ）のハロゲン組成は、臭化銀、沃臭化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀のうちのいずれかが好ましい。沃化銀を含む場合、沃化銀含有率は0.1モル%～13モル%が好ましく、0.1モル%～10モル%が更に好ましい。

【0020】ハロゲン化銀突起部を平板状ホスト粒子に析出させる際、ハロゲンイオンを導入するが、複数のハロゲンイオンを導入する際は、銀との塩の溶解度が高いものから添加することが好ましい。沃化銀の溶解度は臭化銀の溶解度より低く、また臭化銀の溶解度は塩化銀の溶解度より低いので、好ましい順序でハロゲン化物イオンを添加すると塩化物イオンが接合部付近に付着するチャンスが高くなる。本発明において、ハロゲン化銀突起部を平板状ホスト状粒子の周辺部に最も近く、かつ、平板状粒子の(1, 1, 1)主面の50%未満を、好まし

くは、平板状粒子の(1, 1, 1)主面のはるかに少ない割合、20%未満、より好ましくは、10%未満、最も好ましくは5%未満を占める部分に制限すると、より高い効果を示す。平板状粒子が沃化銀濃度の低い中央領域と、沃化銀濃度の高い側部領域を有する場合には、ハロゲン化銀突起部を典型的には、平板状粒子の周縁部に限定することが好ましい。

【0021】本発明において、ハロゲン化銀突起部は、粒子の総銀量の0.3～25モル%が好ましく、0.5～15モル%がより好ましい。

【0022】ハロゲンイオンを導入するときの、平板状ホスト粒子を含む乳剤液の温度は35℃～70℃の任意の温度で導入される。また、pAgは6～8.5、pHは4～9の範囲が好ましい。

【0023】ハロゲン化銀突起部を平板状ホスト粒子に析出させる際、通常、ハロゲンイオンを導入する前に、ハロゲン化銀突起部がエピタキシャル付着する際のサイトディレクターとして分光増感色素を添加するが、本発明においては添加しない。

【0024】通常、ホスト平板粒子の周縁部にハロゲン化銀突起部をエピタキシャル付着させる為には、通常は、サイトディレクターとして、分光増感色素を添加したり、アミノアザインデン等を添加し、ハロゲン化銀エピタキシーを形成させる。しかしながら、これらの方法により得られた、エピタキシーを有する平板状粒子は、感度は高いものの、感光材料を保存したときの安定性が悪く、感度の低下が大きい。本発明においては、これらのサイトディレクターを用いない。本発明においては、ハロゲン化銀突起部をエピタキシャル付着させるときに、ハロゲン化銀の平均粒子間距離を制御する。即ちハロゲン化銀の成長開始から成長終了までの間に、平均粒子間距離を調整することにより下式で示される平均粒子間距離が極小値を有する条件下において、該極小値の近傍の時期に上記ハロゲン化銀突起部を形成する。このように平均粒子間距離を制御することにより、高感度で安定性に優れたエピタキシーを有する平板状ハロゲン化銀粒子が得られることがわかった。何故に本方法による粒子は安定で、高感度な粒子となるのかは不明であるが、増感色素等のサイトディレクターがないところでのエピタキシー生成であるためにハロゲン銀突起の性質が異なっていると考えている。

【0025】従って本発明においては、ハロゲン化銀突起部をエピタキシャル付着させるときに、ハロゲン化銀の平均粒子間距離を制御できる製造設備を用いることが好ましい。例えば、ハロゲン化銀突起部をエピタキシャル付着させるときに、ハロゲン化銀の平均粒子間距離を成長開始時の0.60倍以上1.00倍以下に制御することが好ましく、0.60倍以上0.80倍以下に制御することがより好ましい。

【0026】具体的にはハロゲン化銀突起部をエピタキ

シャル付着させるときに、平均粒子間距離の値を0.40  $\mu\text{m}$ 以下に制御することが好ましく、0.30  $\mu\text{m}$ 以下に制御することがより好ましく、0.20  $\mu\text{m}$ 以下に制御することが特に好ましい。

【0027】一般にハロゲン化銀乳剤の調製工程は、核形成工程（核生成工程及び核の熟成工程から成る）とそれに続く該核の成長工程に大別される。また、予め造り置いた核乳剤（或いは種乳剤）を別途成長させることも可能である。該成長工程は、第1成長工程、第2成長工程、というようにいくつかの段階を含む場合もある。ハロゲン化銀粒子の成長過程とは、核（或いは種）形成後から粒子成長終了までの全ての成長工程を意味し、成長開始時とは成長工程の開始時点と言う。

【0028】本発明における平均粒子間距離とは、ハロゲン化銀乳剤調製時の反応物（ハロゲン化銀乳剤）溶液内における成長によるハロゲン化銀粒子の空間的な重心間距離の平均値を意味し、換言すれば、反応物（ハロゲン化銀乳剤）溶液内において、全ての成長粒子が各々等しい空間を有すると仮定した場合に、1個の粒子が有する空間と等しい体積の立方体の1辺長をいう。具体的には下式で定義される値である。

【0029】平均粒子間距離＝（反応液の体積／反応液中の成長粒子数）<sup>1/3</sup>

ハロゲン化銀粒子の成長過程では、主として粒子成長に供される銀塩水溶液やハロゲン塩水溶液の添加により、反応容器内の反応物溶液量は粒子の成長に伴い増大し、同時に平均粒子間距離も増加する。ハロゲン化銀粒子の成長過程における平均粒子間距離は、ハロゲン化銀粒子成長時の反応物（ハロゲン化銀乳剤）溶液の容量に直接反映される。

【0030】本発明において、ハロゲン化銀粒子の平均粒子間距離の極小値とは、縦軸にハロゲン化銀粒子の平均粒子間距離（ $\mu\text{m}$ ）、横軸に該ハロゲン化銀粒子の成長開始時から成長終了時までの時間を取り、得られるグラフにおける極小値又は最小値のうちの少なくとも一つを意味する。すなわち、ハロゲン化銀粒子の平均粒子間距離が減少して増加に転じる点或いは減少していった終了となればその最終点である。

【0031】前記極小値は複数あってもよく、最小値も含めたそれらのうちの少なくとも一つの近傍の時期に沃化物イオンを添加して調製することが好ましい。

【0032】本発明において近傍の時期とは、前記極小値を示す時点又は最小値を示す時点に対して、時間で±30分の範囲内が好ましく、より好ましくは±15分の範囲内であり、特に好ましくは±5分の範囲内である。この範囲内の時期に沃化物イオンを添加することが重要である。

【0033】前記の粒子間距離を調整する方法としては、限外濾過が好ましいものの一つである。本発明においては、平板状ハロゲン化銀粒子の成長開始から成長終

了までの間に一部又は全部において限外濾過を行うことが好ましい。

【0034】本発明に適用できる限外濾過装置が備えられた製造装置の一例を図1を参考に説明する。

【0035】反応容器1は最初から、分散媒体3を含有している。この装置は反応容器1に、少なくとも1種の銀塩水溶液、好ましくは硝酸銀水溶液を添加するための銀添加ライン4と、少なくとも1種のハロゲン化塩水溶液、好ましくは臭素や沃素、塩素のアルカリ金属塩水溶液、またはアンモニウム塩水溶液、或いはそれらの混合物を添加するためのハライド添加ライン5を有する。また、ハロゲン化銀乳剤調製過程で、分散媒体及び反応物溶液（分散媒体とハロゲン化銀粒子の混合物）を攪拌するための攪拌機構2を有する。この攪拌機構はあらゆる通常の様式が可能である。銀塩水溶液は銀添加ライン4から、銀添加バルブ20によって制御された流量で反応容器に添加される。ハロゲン塩水溶液はハライド添加ライン5から、ハライド添加バルブ21によって制御された流量で反応容器に添加される。この銀添加ライン4およびハライド添加ライン5を通じての溶液の添加は、液面添加でもよいが、より好ましくは攪拌機構2近傍の液中に添加する方がよい。攪拌機構2は、銀塩水溶液およびハロゲン塩水溶液を分散媒体と混合させ、可溶性銀塩が可溶性ハロゲン化物塩と反応してハロゲン化銀を生成することを可能にする。第一段階のハロゲン化銀形成中、即ち核生成工程において、基盤となるハロゲン化銀核粒子を含む分散物（反応物溶液）が生成される。続いて必要に応じて熟成工程を経て核形成工程を終了する。その後、銀塩水溶液およびハロゲン塩水溶液の添加を継続すると、第二段階のハロゲン化銀形成、即ち成長工程段階へ移り、その工程で反応生成物として生じた追加のハロゲン化銀が、最初に生成されたハロゲン化銀核粒子の上に沈積して、これら粒子のサイズを増大させる。本発明では、反応容器への銀塩水溶液およびハロゲン塩水溶液の添加による粒子形成過程で、反応容器内の反応物溶液の一部が循環ポンプ13によって、液取り出しライン8を通して限外濾過ユニット12に送られ、液戻しライン9を通して反応容器に戻される。その際、液戻しライン9の途中に設けられた圧力調整用バルブ18により限外濾過ユニット12にかかる圧力を調節して、反応物溶液中に含まれる水溶性塩の溶液の一部を限外濾過ユニットにより分離し、透過液排出ライン10を通して系外に排出する。

【0036】本発明においてこの方法を適用するときには、限外濾過膜によって分離される水溶性塩の溶液の透過液量（限外濾過フラックス）を任意に制御することが好ましい。例えばその場合には、透過液排出ライン10の途中に設けられた流量調節用バルブ19を用いて限外濾過フラックスを任意に制御できる。その際、限外濾過ユニット12の圧力変動を最小限に抑えるために、透過

液戻りライン11の途中に設けられたバルブ25を開放して透過液戻りライン11を使用しても良い。あるいは、バルブ25を閉じて透過液戻りライン11を使用しなくとも良く、それは操作条件により任意に選択することが可能である。また限外濾過フラックスの検出には透過液排出ライン10の途中に設けられた流量計14を使用しても良いし、透過液受け容器27と秤28を用いて重量変化により検出しても良い。

【0037】本発明において、限外濾過工程を通る循環流量は十分に高くすることが好ましい。具体的には、ハロゲン化銀反応物溶液の液取り出しラインおよび液戻しラインを含む限外濾過ユニット内における滞留時間は、30秒以内が好ましく、15秒以内がより好ましく、さらには10秒以内が特に好ましい。

【0038】液取り出しライン8、液戻しライン9、限外濾過ユニット12及び循環ポンプ13等を含む限外濾過工程の容積は、反応容器容積の容積の30%以下であることが好ましく、20%以下であることがより好ましく、10%以下であることが特に好ましい。

【0039】このように、限外濾過工程を適用することにより、全ハロゲン化銀反応物溶液の容量は粒子形成中任意に低下させることができる。また、添加ライン6又は7から水を添加することによって、ハロゲン化銀反応物溶液の容量を任意に保つことも可能である。

【0040】本発明において、限外濾過を実施する際に用いることができる限外濾過モジュール及び循環ポンプに特別な制限はないが、ハロゲン化銀乳剤に作用して写真性能等に悪影響を及ぼすような材質及び構造は避けることが好ましい。また、限外濾過モジュールに用いられる限外濾過膜の分離分子量も任意に選択することができる。

【0041】本発明の平板状ハロゲン化銀粒子は粒径分布の狭い単分散乳剤が好ましく、具体的には

$(\text{粒径の標準偏差} / \text{平均粒径}) \times 100 = \text{粒径分布の広さ}(\%)$

によって分布の広さを定義したとき25%以下のものが好ましく、更に好ましくは20%以下のものであり、特に好ましくは15%以下である。

【0042】本発明の平板状ハロゲン化銀粒子は厚みの分布が小さいことが好ましい。具体的には、

$(\text{厚みの標準偏差} / \text{平均厚さ}) \times 100 = \text{厚み分布の広さ}(\%)$

によって分布の広さを定義したとき25%以下のものが好ましく、更に好ましくは20%以下のものであり、特に好ましくは15%以下である。

【0043】また、本発明の平板状ハロゲン化銀粒子の作成において、アンモニア、チオエーテル、チオ尿素等の公知のハロゲン化銀溶剤を存在させることができる。

【0044】本発明の平板状ハロゲン化銀粒子の作成において、成長時は銀塩溶液とハライド溶液をダブルジェ

ット法によって添加し、添加速度を粒子の成長に応じて、新核形成が起こらず、かつオストワルド熟成によるサイズ分布の広がりが無い速度、即ち新しい核が発生する速度の30~100%の範囲で徐々に変化させる方法により所望の粒径、分布を有する粒子を得ることができる。更に成長させる別の条件として、日本写真学会昭和58年年次大会要旨集88項に見られるように、ハロゲン化銀微粒子を添加し溶解、再結晶することにより成長させる方法も好ましく用いられる。特に沃化銀微粒子、臭化銀微粒子、沃臭化銀微粒子、塩化銀微粒子、が好ましく用いられる。

【0045】本発明の平板状ハロゲン化銀粒子は、いわゆるハロゲン変換型(コンバージョン型)の粒子であっても構わない。ハロゲン変換量は銀量に対して0.2モル%~0.5モル%が好ましく、変換の時期は物理熟成中でも物理熟成終了後でも良い。ハロゲン変換の方法としては、通常ハロゲン変換前の粒子表面のハロゲン組成よりも銀との溶解度積の小さいハロゲン水溶液またはハロゲン化銀微粒子を添加する。この時の微粒子サイズとしては0.2 $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは0.02~0.1 $\mu\text{m}$ である。

【0046】本発明において、個々のハロゲン化銀粒子の沃化銀含有率及び平均沃化銀含有率はEPMA法(Electron Probe Micro Analyzer法)を用いることにより求めることができる。この方法は、乳剤粒子を互いに接触しないようによく分散したサンプルを作製し、電子ビームを照射し、電子線励起によるX線分析を行うもので、極微小な部分の元素分析を行える。この方法により、各粒子から放射される銀及び沃度の特性X線強度を求めることにより、個々の粒子のハロゲン化銀組成を決定できる。少なくとも50個の粒子についてEPMA法により沃化銀含有率を求めれば、それらの平均から平均沃化銀含有率が求められる。

【0047】本発明の平板状ハロゲン化銀粒子の製造に当たっては、製造時の攪拌条件が極めて重要である。攪拌装置としては特開昭62-160128号に示される、添加液ノズルを攪拌機の母液吸入口に近く液中に設置した装置が特に好ましく用いられる。又、この際、攪拌回転数は100~1200rpmにすることが好ましい。

【0048】本発明のハロゲン化銀粒子は転位を有していてもよい。該転位は例えばJ. F. Hamilton, Phot. Sci. Eng., 57 (1967)や、T. Shiozawa, J. Soc. Phot. Sci. Japan, 35, 213 (1972)に記載の低温での透過型電子顕微鏡を用いた直接的な方法により観察することができる。即ち、乳剤から粒子に転位が発生する程の圧力をかけないように注意して取り出したハロゲン化銀粒子を電子顕微鏡観察用のメッシュに載せ、電子線による損傷(プリントアウト等)を防ぐように試料を

冷却した状態で透過法により観察を行う。このとき、粒子の厚みが厚いほど電子線が透過しにくくなるので、高圧型（0.25  $\mu\text{m}$ の厚さの粒子に対して200 kV以上）の電子顕微鏡を用いた方がより鮮明に観察することができる。

【0049】本発明の平板状ハロゲン化銀粒子は、粒子を形成する過程及び／または成長させる過程で、カドミウム塩、亜鉛塩、鉛塩、タリウム塩、イリジウム塩（錯塩を含む）、ロジウム塩（錯塩を含む）、及び鉄塩（錯塩を含む）から選ばれる少なくとも1種を用いて金属イオンを添加し、粒子内部及び／または粒子表面にこれらの金属元素を含有させることができる。

【0050】本発明に用いられる平板状ハロゲン化銀粒子は、メチン色素類その他によって分光増感される。本発明の感光材料に用いられる増感色素はシアニン、メロシアニン、複合シアニン、複合メロシアニン、ホロポーラー、ヘミシアニン、スチリル及びヘミオキソノール色素などを使用することができ、上述したサイトディレクターでもよい。特に有用な色素はシアニン、メロシアニン及び複合メロシアニンに属する色素である。

【0051】これらの色素類は通常利用されている核の何れをも適用できる。即ち、ピロリン核、オキサゾリン核、チアゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セリナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ビリジン核などで、これらの核に脂肪式炭化水素環が融合した核、即ちインドレニン核、ベンズインドレニン核、インドール核、ベンズオキサゾール核、ナフトオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾセリナゾール核、ベンズイミダゾール核、キノリン核などが適用できる。これらの核は炭素原子上に置換基を有していてもよい。

【0052】メロシアニン又は複合メロシアニンにはケトメチン構造を有する核として、ピラゾリン-5-オン核、チオヒダントイン核、2-チオオキサゾリジン-2,4-ジオン核、チアゾリン-2,4-ジオン核、ローダニン核、チオバルビツール酸核などの5~6員異節環核を適用することができる。

【0053】これらの増感色素は単独又は組み合わせて用いてもよく組み合わせは特に強色増感の目的でしばしば用いられる。また、増感色素とともにそれ自身、分光増感性を持たない色素或いは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感作用を示す物質を乳剤層中に含有してもよい。例えば含窒素異節環核基であって置換されたアミノスチルベン化合物、芳香族有機酸ホルムアルデヒド縮合物、カドミウム塩、アザインデン化合物などを含有してもよい。

【0054】なお、分光増感色素を有機溶媒の溶液として添加するよりも、固体微粒子状の分散物として添加することが好ましい。特に実質的に有機溶媒及び／又は界面活性剤が存在しない水系中に分散させ、実質的に水に

難溶性の固体微粒子分散物の状態で添加することが好ましい。分散後の粒径は1  $\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

【0055】添加の時期は、ハロゲン化銀突起部形成以降〜乳剤塗布液の調製まえの任意の時期に添加できる。又、ハロゲン化銀突起部形成時に添加するサイトディレクターとして本発明と併用して添加しても良い。

【0056】本発明において化学熱成工程の条件、例えばpH、pAg、温度、時間等については特に制限がなく、当業界で一般に行われている条件で行うことができる。

【0057】化学増感のために、銀イオンと反応しうる硫黄を含む化合物や活性ゼラチンを用いる硫黄増感法、セレン化合物を用いるセレン増感法、テルル化合物を用いるテルル増感法、還元性物質を用いる還元増感法、金その他、貴金属を用いる貴金属増感法等を単独又は組み合わせ用いることができるが、中でも、硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法、還元増感法等が好ましく用いられる。

【0058】セレン増感の場合、使用するセレン増感剤は広範な種類のセレン化合物を含み、有用なセレン増感剤としては、コロイドセレン金属、イソセレノシアナート類（アリルイソセレノシアナート等）、セレノ尿素類（N,N-ジメチルセレノ尿素、N,N,N'-トリエチルセレノ尿素、N,N,N'-トリメチル-N'-ヘプタフルオロプロピルセレノ尿素、N,N,N'-トリメチル-N'-ヘプタフルオロプロピルカルボニルセレノ尿素、N,N,N'-トリメチル-N'-4-ニトロフェニルカルボニルセレノ尿素等）、セレノケトン類（セレノアセトン、セレノアセトフェノン等）、セレノアミド類（セレノアセトアミド、N,N-ジメチルセレノベンズアミド等）、セレノカルボン酸類及びセレノエステル類（2-セレノプロピオン酸、メチル-3-セレノブチレート等）、セレノホスフェート類（トリ-*p*-トリセレノホスフェート等）、セレナイド類（トリフェニルホスフィンセレナイド、ジエチルセレナイド、ジエチルジセレナイド等）が挙げられる。特に好ましいセレン増感剤は、セレノ尿素類、セレノアミド類及びセレノケトン類、セレナイド類である。

【0059】セレン増感剤の使用量は、使用するセレン化合物、ハロゲン化銀粒子、化学熱成条件等により変わるが、一般にハロゲン化銀1モル当たり $10^{-8}$ ~ $10^{-4}$ モル程度を用いる。又、添加方法は、使用するセレン化合物の性質に応じて、水又はメタノール、エタノール等の有機溶媒の単独もしくは混合溶媒に溶解して添加する方法でも、あるいは、ゼラチン溶液と予め混合して添加する方法でも、更に特開平4-140739号に開示される方法、即ち、有機溶媒可溶性の重合体との混合溶液の乳化分散物の形態で添加する方法でもよい。

【0060】セレン増感剤を用いる化学熱成の温度は、40~90℃の範囲が好ましく、より好ましくは45~

80℃である。又、pHは4～9、pAgは6～9.5の範囲が好ましい。

【0061】テルル増感剤及び増感法に関しては、広範なテルル増感剤が使用され、有用なテルル増感剤の例としては、テルロ尿素類（N、N-ジメチルテルロ尿素、テトラメチルテルロ尿素、N-カルボキシエチル-N、N'-ジメチルテルロ尿素、N、N'-ジメチル-N'フェニルテルロ尿素等）、ホスフィンテルリド類（トリブチルホスフィンテルリド、トリシクロヘキシルホスフィンテルリド、トリ-*i*-プロピルホスフィンテルリド、ブチル-ジ-*i*-プロピルホスフィンテルリド、ジブチルフェニルホスフィンテルリド等）、テルロアミド類（テルロアセトアミド、N、N-ジメチルテルロベンズアミド等）、テルロケトン類、テルロエステル類、イソテルロシアナート類などが挙げられる。テルル増感剤の使用技術は、セレン増感剤の使用技術に準じる。

【0062】この様にして製したハロゲン化銀粒子を含有する乳剤は、高感度であり、感光材料の安定性も改良されるが、本発明者らは、感光材料中に、一般式（I）で表されるハイドロキノン系化合物を含有する層を設けることにより、感光材料の経時での安定性が更に大きく改良される事を見いだした。添加する一般式（I）で表される化合物の量は多すぎても安定性をかえって悪化させ、又少なすぎても効果がない。適当な量としては、感光材料に塗布される銀1モルあたり0.0005～0.5モル、好ましくは0.002～0.1モルである。

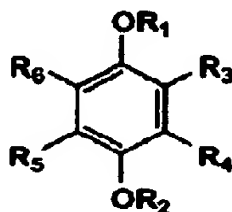
【0063】通常、還元剤の添加はハロゲン化銀をかぶらせるのが常識であり、なぜに還元剤であるハイドロキノンを追加することでこのような効果が得られるのかは不明であり意外であった。添加する量がハロゲン化銀にたいし少ない量であることと、感光材料中のpHが6前後である事を考えるとこの領域ではハイドロキノンの還元性はそれほど強くないむしろ、ハロゲン化銀表面の感光色素や、その他の増感性物質に対する様々な酸化性の成分による攻撃に対する酸化防止剤的な役割をはたすのでは無いかと考えられる。ハロゲン化銀突起部がエピタキシャル付着したハロゲン化銀粒子の表面は相当に活性なので、酸素やその他酸化性物質の影響がでやすいと考えられる。

【0064】本発明に用いられる、ジヒドロキシベンゼン類は、以下の一般式（I）により表される。

【0065】

【化1】

一般式(I)



【0066】式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は各々水素原子、それぞれ置換もしくは非置換のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アシル基又はシクロアルキル基を表し、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>は各々水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、それぞれ置換もしくは非置換のアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アシル基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシカルボニル基又はスルホンアミド基を表す。

【0067】前記一般式（I）において、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>で表される置換、非置換のアルキル基としては炭素原子数1～32の直鎖状、分岐状いずれでもよく、例えばメチル基、エチル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、3,5,5-トリメチルヘキシル基、*n*-オクチル基又は*n*-ドデシル基等があり、置換、非置換のアルケニル基としては炭素原子数2～32の直鎖状、分岐状いずれでもよく、例えばアリル基、ブチニル基、オクテニル基、オレイル基等を挙げることができ、置換、非置換のアリール基としては、例えばフェニル基、ナフチル基があり、置換、非置換のアシル基としては例えばアセチル基、ブタノイル基、ドデカノイル基、ベンゾイル基、シンナモイル基等を挙げることができ、置換、非置換のシクロアルキル基としては、例えば5員乃至7員環が好ましく、例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0068】前記一般式（I）において、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>にて表されるハロゲン原子としては例えばフッ素原子、臭素原子、ヨ素原子があり、置換、非置換のアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アシル基及びアリール基としては、上記のR<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>で表されるそれぞれの基と同義の基を表す。又、置換、非置換のアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、*t*-ブトキシ基等があり、置換、非置換のアルキルチオ基としては、例えばメチルチオ基、*n*-ドデシルチオ基等があり、置換、非置換のアリールオキシ基としては、例えばフェノキシ基、ナフトキシ基等があり、置換、非置換のアリールチオ基としては例えばフェニルチオ基があり、置換、非置換のアシルアミノ基としては、例えばアセチルアミノ基、オクタノイルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等があり、置換、非置換のアルキルアミノ基としては、例えばメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、イソプロピルアミノ基等があり、置換、非置換のアルコキシカルボニル基としては、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等があり、置換、非置換のスルホンアミド基としては、例えばメタンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基を挙げることができる。

【0069】上記の置換基を有する各基の置換基としては、例えばハロゲン原子（具体的には塩素原子、フッ素原子等）、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ

基、シアノ基、アルキル基（具体的にはメチル基、エチル基、n-ブチル基等）、アルケニル基（具体的にはアリル基、ブチニル基等）、アルコキシ基（具体的にはメトキシ基、エトキシ基等）、アルキルチオ基（具体的にはメチルチオ基、エチルチオ基等）、アルケニルオキシ基（具体的にはアリルオキシ基、プロベニルオキシ基等）、アルケニルチオ基（具体的にはアリルチオ基、プロベニルチオ基等）、アリール基（具体的にはフェニル基、トリル基等）、アリールチオ基（具体的にはフェニルチオ基、ナフチルチオ基等）、アリールアミノ基（具体的にはフェニルアミノ基、ナフチルアミノ基等）、アルキルアミノ基（具体的にはメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等）、アルケニルアミノ基（具体的にはアリルアミノ基、プロベニルアミノ基等）、アシル基（具体的にはアセチル基、ベンゾイル基等）、アシルオキシ基

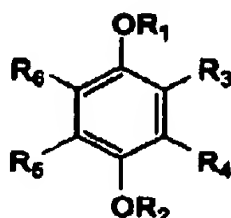
\*（具体的にはアセチルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等）アシルアミノ基（具体的にはアセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等）、カルバモイル基（具体的にはカルバモイル基、メチルカルバモイル基等）、スルホンアミド基（具体的にはスルホンアミド基、メタンスルホンアミド基等）、スルファモイル基（具体的にはスルファモイル基、メチルスルファモイル基等）、アルコキシカルボニル基（具体的にはメトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等）、アリールオキシカルボニル基（具体的にはフェニルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等）をあげることができる。

【0070】以下に前記一般式（I）で表される本発明に係わる化合物の代表的具体例を記載する。

【0071】

【化2】

一般式(I)



No.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>
1	H	H	H	H	H	H
2	H	H	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	H	H	H
3	H	H		H		H
4	H	H	H	—CH <sub>2</sub> COOH	H	—CH <sub>2</sub> COOH
5	H	H	H	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Br	H	—CH <sub>3</sub>
6	H	H	H		H	H
7	H	H	H	—SO <sub>3</sub> Na	H	H
8	H	H	—CH <sub>2</sub> —	H	—CH <sub>2</sub> —	H
9	H	H	H	—SO <sub>3</sub> NH <sub>4</sub>	H	H
10	—CH <sub>3</sub>	—CH <sub>3</sub>	H	H	H	H
11	H	H	H	—Br	H	H

【0072】これらの本発明に係わる化合物は、例えば 50 オイゲン・ミューラー著「メトーデン・デア・オルガニ

ッシェン・ケミー」第4版、Geerg Thiene 社刊(1976年)第6/1C巻等に記載されている方法によって容易に合成することが出来る。又市販品として入手する事もできる。

【0073】本発明に用いられる前記一般式(1)で表される化合物の添加量は、前述したようにハロゲン化銀1モルあたり、0.0005~0.5モル、好ましくは0.002~0.1モルである。

【0074】これらの化合物は通常、水又はメタノール等の溶液に0.1~1%になるように溶解して用いられ、添加時間は写真感光材料の製造工程の塗布、乾燥工程以前であれば任意の工程で添加することが出来る。

【0075】又添加される感光材料構成層はいずれでもよいが、支持体に対し、ハロゲン化銀乳剤層より上の層に添加するか、ハロゲン化銀乳剤層に添加するのが好ましい。

\*

\*【0076】本発明のハロゲン化銀写真感光材料に用いられる乳剤は、物理熱成又は化学熱成前後の工程で各種の写真用添加剤を用いることができる。これらの添加剤を加えられた後、以下に示す支持体、例えば、トリアセチルセルロースや、ポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布され感光材料を形成する。

【0077】このような工程で使用される化合物としては例えば、リサーチ・ディスクロージャー(RD)No. 17643(1978年12月)、(RD)No. 18716(1979年11月)及び(RD)No. 308119(1989年12月)に記載されている各種の化合物を用いることができる。これら3つの(RD)に記載されている化合物の種類と記載箇所を下記に掲載する。

【0078】

【表1】

添加剤	RD-17643		RD-18716		RD-308119	
	頁	分類	頁	分類	頁	分類
化学増感剤	23	III	648 右上		996	III
増感色素	23	IV	648~649		996~998	IV A
減感色素	23	IV			998	IV B
染料	25~26	VIII	649~650		1003	VIII
現像促進剤	29	XXI	648 右上			
カブリ抑制剤・安定剤	24	VI	649 右		998~1000	VI
増白剤	24	V	647 右		998	V
硬膜剤	26	X	651 左上		1004~1005	X
界面活性剤	26~27	XI	650 右下		1005~1006	XI
帯電防止剤	27	XIII	650 右下		1006~1007	XIII
可塑剤	27	XII	650 右下		1006	XII
スベリ剤	27	XII	650 右下			
マット剤	28	XVI	650 右		1008~1009	XVI
バインダー	26	IX	651 左		1003~1004	IX
支持体	28	XVII			1009	XVII

【0079】本発明のハロゲン化銀写真感光材料に用いられる支持体としては、上記に記載したトリアセチルセルロースやポリエチレンテレフタレートフィルムなどが適当であるが、その他にも上記のRDに記載されているものが挙げられ、適当な支持体としては支持体表面は塗布層の接着性をよくするために下引き層を設けたりコロナ放電や紫外線照射などが施されてもよい。

【0080】本発明のハロゲン化銀写真感光材料を現像処理する場合は、自動現像機で処理され、現像から乾燥までの工程を15秒~120秒以内で完了される。即ち、感光材料の先端が現像液に浸漬され始める時点から、処理工程を経て同先端が乾燥ゾーンを出てくるまでの時間(いわゆるDry to Dryの時間)が15秒~120秒以内であることで、より好ましくは15秒~90秒以内である。

【0081】現像時間は3~40秒で、好ましくは6~

20秒である。現像温度は25~50℃で、好ましくは30~40℃である。定着温度は約20~40℃で29~37℃が好ましく、定着時間は3~30秒で、好ましくは4~20秒である。

【0082】乾燥工程は通常35~100℃、好ましくは40~80℃の熱風を吹き付けたり、遠赤外線による加熱手段が設けられた乾燥ゾーンが自動現像機に設置されていてもよい。

【0083】自動現像機には現像、定着、水洗の各工程の間に、感光材料に水又は定着能を持たない酸性溶液のリンス液を付与する機構を備えた自動現像機(特開平3-264953号)を用いてもよい。更に現像液や定着液を調液できる装置を内蔵していてもよい。

【0084】本発明の処理方法では現像液と定着液の補充量はそれぞれ180ml/m<sup>2</sup>以下で処理されることが好ましく、更に好ましくは8~160ml/m<sup>2</sup>で、

特に10~100ml/m<sup>2</sup>で処理されるのが好ましい。

【0085】本発明の処理方法に用いられる現像主薬としては、レダクトン類、フェニドン類、ハイドロキノ、その他写真用処理剤に一般的に用いられるものならどれでもよい。特に好ましくはレダクトン類である。

【0086】また、保恒剤として亜硫酸塩の他、有機還元剤を保恒剤として用いることができる。その他にキレート剤や硬膜剤の重亜硫酸塩付加物を用いることができる。また銀スラッジ防止剤を添加することも好ましい。シクロデキストリン化合物の添加も好ましく、特開平1-124853号記載の化合物が特に好ましい。現像液にはアミン化合物を添加することもでき、例えば米国特許第4,269,929号記載の化合物が特に好ましい。

【0087】本発明のハロゲン化銀写真感光材料を現像処理する場合、用いられる現像剤には、緩衝剤を用いてもよく、緩衝剤としては炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸二カリウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、四ホウ酸ナトリウム（ホウ酸）、四ホウ酸カリウム、o-ヒドロキシ安息香酸ナトリウム（サリチル酸ナトリウム）、o-ヒドロキシ安息香酸カリウム、5-スルホ-2-ヒドロキシ安息香酸ナトリウム（5-スルホサリチル酸ナトリウム）、5-スルホ-2-ヒドロキシ安息香酸カリウム（5-スルホサリチル酸カリウム）等を挙げることができる。

【0088】また現像促進剤として例えばチオエーテル系化合物、p-フェニレンジアミン系化合物、4級アンモニウム塩類、p-アミノフェノール類、アミン系化合物、ポリアルキレンオキサイド、その他1-フェニル-3-ピラゾリドン類、ヒドラジン類、メソイオン型化合物、イオン型化合物、イミダゾール類、等を必要に応じて添加することができる。

【0089】カブリ防止剤としては沃化カリウムの如き\*

A1

オセインゼラチン	24.2g
水	9657ml
ポリブロビレンオキシ-ポリエチレンオキシ-ジサクシネートナトリウム塩（10%エタノール水溶液）	6.78ml
臭化カリウム	10.8g
10%硝酸	114ml

B1

2.5N硝酸銀水溶液	2825ml
------------	--------

C1

臭化カリウム	841g
水で	2825ml

D1

1.75N 臭化カリウム水溶液	下記銀電位制御量
-----------------	----------

\*アルカリ金属ハロゲン化物及び有機カブリ防止剤が使用できる。有機カブリ防止剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール、6-ニトロベンズイミダゾール、5-ニトロイソインダゾール、5-メチルベンゾトリアゾール、5-ニトロベンゾトリアゾール、5-クロロベンゾトリアゾール、2-チアゾリル-ベンズイミダゾール、2-チアゾリルメチル-ベンズイミダゾール、インダゾール、ヒドロキシアザインドリジン、アデニンの如き含窒素ヘテロ環化合物を代表例1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールを例として挙げるることができる。

【0090】更に、現像剤組成物には、必要に応じてメチルセロソルブ、メタノール、アセトン、ジメチルホルムアミド、シクロデキストリン化合物等を現像主薬の溶解度を上げるための有機溶剤として使用することができる。更にステイン防止剤、スラッジ防止剤、重層効果促進剤等各種添加剤を用いることができる。

【0091】本発明のハロゲン化銀写真感光材料を現像処理する場合、使用される定着剤は定着剤として公知の化合物を添加できる。定着主薬やキレート剤、pH緩衝剤、硬膜剤、保恒剤などが添加でき、これらは例えば特開平4-242246号（4頁）や特開平5-113632号（2~4頁）記載のものが使用できる。その他公知の定着促進剤も用いることができる。

【0092】処理に先立ち、スターターを添加することも好ましく、スターターを固形化して添加することも好ましい。スターターとしてはポリカルボン酸化合物の如き有機酸の他にKBrの如きアルカリ土類金属のハロゲン化物や有機抑制剤、現像促進剤が用いられる。

【0093】

【実施例】以下、本発明を実施例にて説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

【0094】実施例1

（種乳剤の調製）下記のようにして種乳剤1を調製した。

【0095】

42℃で特公昭58-58288号、同58-58289号に示される混合攪拌機を用いて溶液A1に溶液B1及び溶液C1の各々464.3mlを同時混合法により1.5分を要して添加し、核形成を行った。

【0096】溶液B1及び溶液C1の添加を停止した後、60分の時間を要して溶液A1の温度を60℃に上昇させ、3%KOHでpHを5.0に合わせた後、再び溶液B1と溶液C1を同時混合法により、各々55.4ml/minの流量で42分間添加した。この42℃から60℃への昇温及び溶液B1、C1による再同時混合の間の銀電位（飽和銀-塩化銀電極を比較電極として銀イオン選択電極で測定）を溶液D1を用いてそれぞれ+\*

## A2

オseinゼラチン

34.03g

ポリプロピレンオキシ-ポリエチレンオキシ

-ジサクシネートナトリウム塩（10%エタノール水溶液）

2.25ml

種乳剤-1

1.722モル相当

水で

3150mlに仕上げる

## B2

臭化カリウム

1734g

水で

3644mlに仕上げる

## C2

硝酸銀

2478g

水で

4165mlに仕上げる

## D2

3重量%のゼラチンと、沃化銀粒子（平均粒径0.05μ）

から成る微粒子乳剤（\*）

0.080モル相当

\*0.06モルの沃化カリウムを含む5.0重量%のゼラチン水溶液6.64リットルに、7.06モルの硝酸銀と、7.06モルの沃化カリウムを含む水溶液それぞれ2リットルを、10分間かけて添加した。微粒子形成中のpHは硝酸を用いて2.0に、温度は40℃に制御した。粒子形成後に、炭酸ナトリウム水溶液を用いてpHを6.0に調整した。

【0100】反応容器内で溶液A2を60℃に保ちながら激しく攪拌し、そこに溶液B2の一部と溶液C2の一部及び溶液D2の半分量を5分かけて同時混合法にて添加し、その後引き続き溶液B2と溶液C2の残量の半分量を37分かけて添加し、また引き続き溶液B2の一部と溶液C2の一部及び溶液D2の残り全量を15分かけて添加し、最後に溶液B2とC2の残り全量を33分かけて添加した。この間、pHは5.8に、pAgは、8.8に終始保った。ここで、溶液B2と溶液C2の添加速度は臨界成長速度に見合ったように時間に対して関数様に変化させた。

【0101】得られたハロゲン化銀乳剤を電子顕微鏡観察したところ、平均粒径0.984μ、平均厚さ0.22μ、平均アスペクト比約4.5、粒径分布の広さ18.1%の平板状ハロゲン化銀粒子であった。また、双晶面間距離の平均は0.020μであり、双晶面間距離と厚さの比が5以上の粒子が全平板状ハロゲン化銀粒子

\*8mV及び+16mVになるよう制御した。

【0097】添加終了後3%KOHによってpHを6に合わせ、直ちに脱塩、水洗を行った。この種乳剤はハロゲン化銀粒子の全投影面積の90%以上が最大隣接辺比が1.0~2.0の六角平板粒子よりなり、六角平板粒子の平均厚さは0.064μm、平均粒径（円直径換算）は0.595μmであることを電子顕微鏡にて確認した。又、厚さの変動係数は40%、双晶面間距離の変動係数は42%であった。

【0098】（Em-1の調製）種乳剤1と以下に示す4種の溶液を用い、平板状ホスト粒子を調製した。

【0099】

の97%（個数）、10以上の粒子が49%、15以上の粒子が17%を占めていた。

【0102】（Em-2の調製）上記Em-1を40℃にて溶融し、硝酸銀溶液と沃化カリウム溶液を同時添加することによりpAgを7.5に調整した。このとき硝酸銀溶液と沃化カリウム溶液は、この調整中に少量沈殿するハロゲン化銀の沃化銀含有率が12モル%となるような比で添加した。

【0103】次に最初のEm-1の量に対し、2モル%の塩化ナトリウム溶液を添加後、銀1モルあたり増感色素（A）0.6ミリモル、増感色素（B）0.006ミリモル（いずれも銀1モルあたりの量）を固体微粒子状の分散物として添加し、以後塩化カルシウム、臭化ナトリウム、沃化銀微粒子乳剤（Em-1の調整で用いたのと同じもの）、及び硝酸銀溶液をこの順番で添加した。硝酸銀の添加量はハロゲン化銀粒子の全銀量に対し6モル%になるような量を添加した。結局このEm-2の調

製で添加したハロゲン化物の組成比(モル%)はC1 : Br : I = 42 : 42 : 16になるよう添加した。

【0104】添加終了後この乳剤を40℃に冷却し、限外濾過モジュール(旭化成工業(株)製、分画分子量13000のポリアクリロニトリル膜を使用したタイプALP-1010)で限外濾過脱塩を行った後、10%ゼラチン溶液を加え50℃で30分間攪拌し、再分散した。再分散後40℃にてpHを5.80、pAgを8.06に調整した。

【0105】分光増感色素の固体微粒子状分散物は特開平5-297496号に記載の方法に準じた方法によって調製した。即ち分光増感色素の所定量を予め27℃に調温した水に加え高速攪拌機(ディゾルバー)で3,500rpmにて30~120分間にわたって攪拌することによって得た。

【0106】増感色素(A):5,5'-ジクロロ-9-エチル-3,3'-ジ(3-スルホプロピル)オキサカルボシアニン-ナトリウム塩無水物

増感色素(B):5,5'-ジ(ブトキシカルボニル)-1,1'-ジエチル-3,3'-ジ(4-スルホブチル)ベンゾイミダゾロカルボシアニン-ナトリウム塩無水物

\*

22  
\*得られたEm-2を電子顕微鏡観察したところ、主平面である(1,1,1)面の周縁部にエピタキシャル付着したハロゲン化銀突起物が観察された。成長終了後にハロゲン化銀突起部を形成したため、このときの平均粒子間距離は最大の時になる。

【0107】(Em-3の調製)Em-2の調製において、Em-1の調製後にEm-1を限外濾過モジュール(旭化成工業(株)製、分画分子量13000のポリアクリロニトリル膜を使用した、タイプALP-1010)を通して乳剤の体積が5分の1になるまで循環させることと、増感色素(A)、(B)を添加しないこと以外は同様にして、Em-3の調製を行った。

【0108】得られたEm-3を電子顕微鏡観察したところ、主平面である(1,1,1)面の周縁部にエピタキシャル付着したハロゲン化銀突起物が観察された。乳剤の体積を5分の1にしてハロゲン化銀突起部を形成したため、このときの平均粒子間距離は極小になる。

【0109】調製したEm-1、2、3の粒径、厚み、ハロゲン化銀突起部形成時の平均粒子間距離をまとめると、以下の表のようになる。

【0110】

【表2】

乳剤 No.	円相当直径 ( $\mu\text{m}$ )	厚み ( $\mu\text{m}$ )	AgX突起部形成時 平均粒子間距離
Em-1	0.984	0.22	AgX突起部無し
Em-2	0.984	0.22	最大
Em-3	0.984	0.22	極小

【0111】(Em-1、3の化学増感)得られたEm-1、3を60℃にした後に、アデニン、チオシアン酸アンモニウム、塩化金酸及びチオ硫酸ナトリウムの混合水溶液、増感色素(A)、(B)及びトリフェニルホスフィンセレナイドの分散液を加え、30分後に沃化銀微粒子乳剤を添加し、総計2時間の熟成を施した。熟成終了時に安定剤として4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリメチルベンゼン

アデニン

チオシアン酸カリウム

塩化金酸

チオ硫酸ナトリウム

トリフェニルホスフィンセレナイド

増感色素(A)

増感色素(B)

安定剤(TAI)

上記のトリフェニルホスフィンセレナイドの分散液は次のように調製した。即ち、トリフェニルホスフィンセレナイド120gを50℃の酢酸エチル30kg中に添加、攪拌し、完全に溶解した。他方で写真用ゼラチン3.8kgを純水38kgに溶解し、これにドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム25wt%水溶液93gを添加した。次いでこれらの2液を混合して直径10cm

※3,3a,7-テトラザインデン(TAI)の適量を添加した。ただし、増感色素(A)、(B)は特開平5-297496号公報に記載の方法に準じた方法で、固体微粒子状に分散したものをを用いた。尚上記の添加剤とその添加量(銀1モル当たり)を下記に示す。

【0112】

15mg

95mg

2.5mg

2.0mg

0.2mg

0.6mol

0.006mol

500mg

のディゾルバーを有する高速攪拌型分散機により50℃下において分散翼周速40m/秒で30分間分散を行った。その後速やかに減圧下で、酢酸エチルの残留濃度が0.3wt%以下になるまで攪拌を行いつつ、酢酸エチルを除去した。その後、この分散液を純水で希釈して80kgに仕上げた。このようにして得られた分散液の一部を分取して上記実験に使用した。

【0113】(Em-2の化学増感)(Em-1、3の化学増感)において、増感色素(A)、(B)を添加しないこと以外は同様にして、Em-2の化学増感を行っ\*

【0114】(塗布液の調製と塗布)

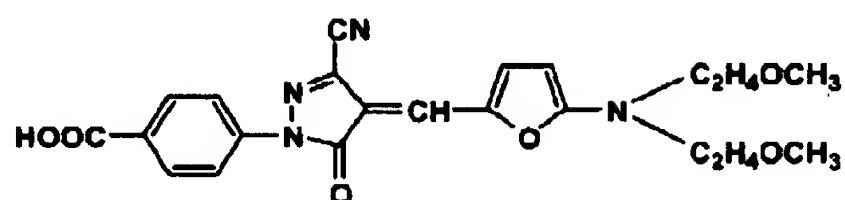
第1層(クロスオーバーカット層)

固体微粒子分散体染料(AH)	50mg/m <sup>2</sup>
ゼラチン	0.5g/m <sup>2</sup>
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	10mg/m <sup>2</sup>
化合物(S)	10mg/m <sup>2</sup>
2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ	
-1,3,5-トリアジンナトリウム塩	10mg/m <sup>2</sup>
コロイダルシリカ(平均粒径0.014μm)	20mg/m <sup>2</sup>

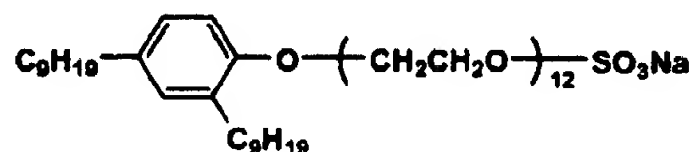
【0115】

※ ※【化3】

固体微粒子分散体染料(AH)



化合物(S)



【0116】第2層の乳剤層塗布液は上記乳剤にハロゲン化銀1モルあたり下記薬品を添加して塗布液とした。★30

第2層(乳剤層塗布液)

ポリマーラテックス	
(ポリ(エチルアクリレート/メタクリル酸)=97/3)	5.0g
1,2-ビス(ビニルスルホニルアセトアミド)エタン	3.4g
ポリアクリル酸ナトリウム(平均分子量4.1万)	1.7g
2,6-ビス(ヒドラジンアミノ)-4-ジエチルアミノ	
-1,3,5-トリアジン	90mg
デキストラン(平均分子量3.9万)	28g

第3層(表面保護層塗布液)

☆た。

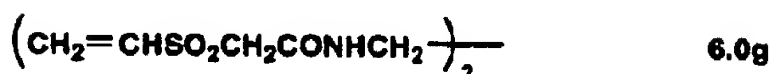
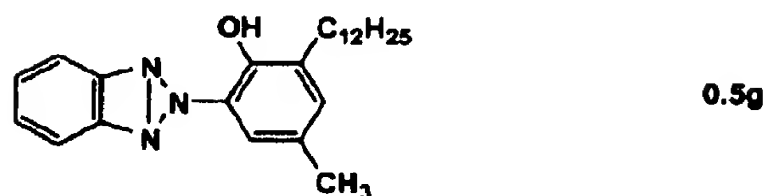
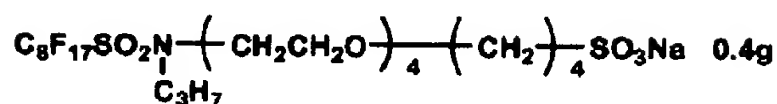
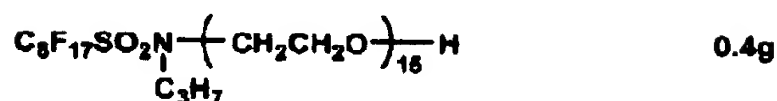
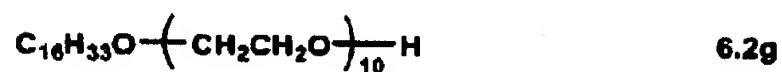
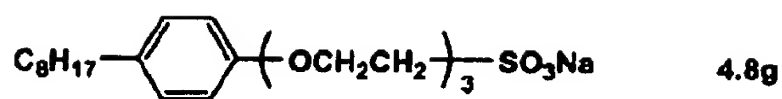
ゼラチン100gあたり下記薬品を添加して塗布液とし☆40

【0118】

マット剤(ポリメチルメタクリレート平均粒径2.5μm)	7.2g
滑り剤(流動パラフィン)	10g
一般式(I)の化合物	表3記載量

【0119】

【化4】



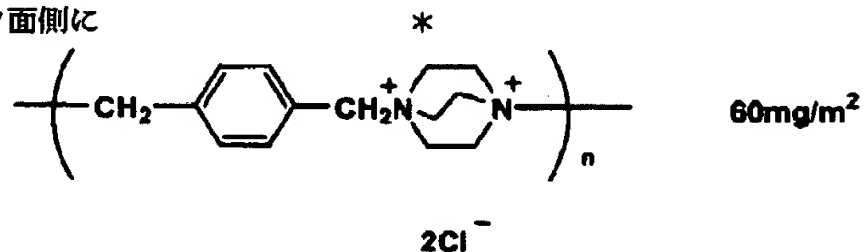
【0120】

ポリアクリル酸ナトリウム（平均分子量4.1万）  
水を加えて

2.2g  
1200mlとした。

【0121】特開昭62-115035号公報に記載された製造方法により作成し、あらかじめ乳剤塗布面側に下塗り加工を施し、バック面側に

\*【0122】  
【化5】



【0123】

ジアセチルセルロース  
酸化ケイ素

143mg/m<sup>2</sup>  
5mg/m<sup>2</sup>

を塗設した青色着色トリアセチルセルロース支持体上に乳剤層の銀量、又表面保護層のゼラチン量が以下の値になる様に上記塗布液を塗布した。尚、用いた乳剤の種類

は表3に示した。

【0124】

## 第2層(乳剤層)

塗布銀量

## 第3層(表面保護層)

ゼラチン量

(固体処理剤の作製)

(固形状現像剤-1の調製)

## 造粒物(A)

1-フェニル-3-ピラゾリドン500g、N-アセチル-D,L-ベンシラミン10g、硼酸500g、グルタルアルデヒド重亜硫酸ナトリウム付加物1000gを、それぞれ市販のバンタムミル中で平均10 $\mu$ mになる迄粉碎する。

【0125】この微粉にDTPA・5Na(ジエチレントリアミン五酢酸・五ナトリウム)300g、ジメゾンS(1-フェニル-4-ヒドロキシメチル-4-メチル-3-ピラゾリドン)300g、アスコルビン酸4000g、亜硫酸ナトリウム1600g、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール7.0g、結合剤マンニトール400gを加えてミル中で30分混合し、市販の攪拌造粒機中で室温にて約10分間、30mlの水を添加することにより造粒した後、造粒物を流動層乾燥機で40℃にて2時間乾燥して造粒物の水分をほぼ完全に除去する。

## 【0126】造粒物(B)

炭酸カリウム11000g、重炭酸ナトリウム2000gを、それぞれ市販のバンタムミル中で平均10 $\mu$ mになる迄粉碎する。各々の微粉に、結合剤マンニトールを800g加えてミル中で30分混合し、市販の攪拌造粒機中で室温にて約15分間、30mlの水を添加することにより造粒した後、造粒物を流動乾燥機で40℃にて2時間乾燥して造粒物の水分をほぼ完全に除去する。

【0127】このようにして得られた造粒物(A)と(B)をラウリル硫酸ナトリウム100gと、25℃・40%RH以下に調湿された部屋で混合機を用いて10分間均一に混合した後、得られた混合物を菊水製作所製タフプレストコレクト1527HUを改造した打錠機により1錠当たり充填量を10gにして圧縮打錠を行い、21000個のアスコルビン酸主薬系現像錠剤を作製した。

【0128】使用液の調製法は、固形状現像剤24個に水を加えて使用液1リットルとする。

## 【0129】(固形状定着剤の調製)

## 造粒物(C)

チオ硫酸アンモニウム/チオ硫酸ナトリウム(90/10重量比)15000g、 $\beta$ -アラニン1500g、酢酸ナトリウム4000gを、それぞれ市販のバンタムミル中で平均10 $\mu$ mになる迄粉碎する。

【0130】この微粉に亜硫酸ナトリウム500g、過硫酸ナトリウム750g、結合剤マンニトール1300

2.4g/m<sup>2</sup>0.5g/m<sup>2</sup>

gを加え、水添加量を50mlにして攪拌造粒を行い、造粒物を流動層乾燥機で40℃で乾燥して水分をほぼ完全に除去する。

## 【0131】造粒物(D)

硼酸700g、硫酸アルミニウム・18水塩1500g、琥珀酸1200gを(A)と同様に粉碎する。この微粉に硫酸水素ナトリウム200gを加え、水添加量30mlにして攪拌造粒を行い、造粒物を流動層乾燥機で40℃で乾燥して水分を完全に除去する。

【0132】このようにして得られた造粒物(C)と(D)をラウリル硫酸ナトリウム150gと、25℃・40%RH以下に調湿された部屋で混合機を用いて10分間均一に混合した後、得られた混合物を菊水製作所製タフプレストコレクト1527HUを改造した打錠機により1錠当たり充填量を10gにして圧縮打錠を行い、26000個の定着錠剤を作製した。使用液の調製法は、固形状定着剤28個に水を加えて使用液1リットルとし定着液-1とした。

【0133】上記で調製した現像液-1と定着液-1を自動現像機TCX-201(コニカ(株)製)に入れ60秒モードで以下の条件でランニング処理を行った。

【0134】現像温度、定着温度はともに36℃とし、実施例1で調製した写真感光材料を毎日、下記表3に記載の量を処理し、現像液と定着液を写真感光材料1m<sup>2</sup>当たり150mlずつ補充しながら3週間ランニングテストを行った。なお、ランニング開始時に自動現像機の現像槽にスターターとして、酢酸を現像pHが10.00になる量と、臭化カリウムを12.2g/lの濃度になる量を添加し、新液とした。

## 【0135】(試料の評価)

## (1)感度の評価

得られた各試料のハロゲン化銀乳剤を有する面に、ピーク波長545nmの半値幅が15 $\pm$ 5nmの露光光源としてタングステン光源(色温度2856°K)と図2に示したフィルター特性を有するフィルターを組み合わせ、0.05秒間露光を行い上記TCX-201で処理後、濃度測定を行なった。感度は試料1が最低濃度+1.0の濃度を得るのに必要な露光量の逆数を100とした時の相対値(相対感度)で示した。

## 【0136】(2)経時感度の評価

経時感度の代用評価用に得られた各試料を23℃80%RHの環境に1週間置いた後、(1)と同様の露光、処理、測定を行った。結果を表3に示す。

## 【0137】

【表3】

試料 No.	乳剤	ジヒドロキシ ベンゼン類	添加層	添加量 (g/Ag1モル)	感度	経時感度	備 考
1	Em-1	なし	—	—	100	98	比較例
2	Em-1	I-1	保護層	1	101	98	比較例
3	Em-1	I-1	乳剤層	1	99	97	比較例
4	Em-1	I-7	保護層	1	100	98	比較例
5	Em-1	I-7	乳剤層	1	98	96	比較例
6	Em-2	なし	—	—	112	97	比較例
7	Em-2	I-1	保護層	1	110	98	比較例
8	Em-2	I-1	乳剤層	1	108	95	比較例
9	Em-2	I-7	保護層	1	113	97	比較例
10	Em-2	I-7	乳剤層	1	111	96	比較例
11	Em-3	なし	—	—	123	102	比較例
12	Em-3	I-1	保護層	0.75	123	120	本発明
13	Em-3	I-1	保護層	1.5	124	122	本発明
14	Em-3	I-1	保護層	3	123	121	本発明
15	Em-3	I-1	乳剤層	1	122	120	本発明
16	Em-3	I-1	乳剤層	3	120	118	本発明
17	Em-3	I-7	保護層	1	124	121	本発明
18	Em-3	I-7	保護層	3	124	120	本発明
19	Em-3	I-7	乳剤層	1	121	118	本発明
20	Em-3	I-7	乳剤層	3	120	118	本発明
21	Em-3	I-9	保護層	1	123	120	本発明
22	Em-3	I-9	保護層	3	123	121	本発明
23	Em-3	I-9	乳剤層	1	122	120	本発明
24	Em-3	I-9	乳剤層	3	121	119	本発明

【0138】本発明の試料は塗布直後も、経時後も感度が高いことがわかる。

【0139】

【発明の効果】高感度で、保存したときに感度低下のない、迅速処理可能な、ハロゲン化銀写真感光材料が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の製造設備に適用できるハロゲン化銀乳剤の製造装置の一例を示す概略図である。

【図2】感度の評価に用いたフィルターの分光特性を示す図。

【符号の説明】

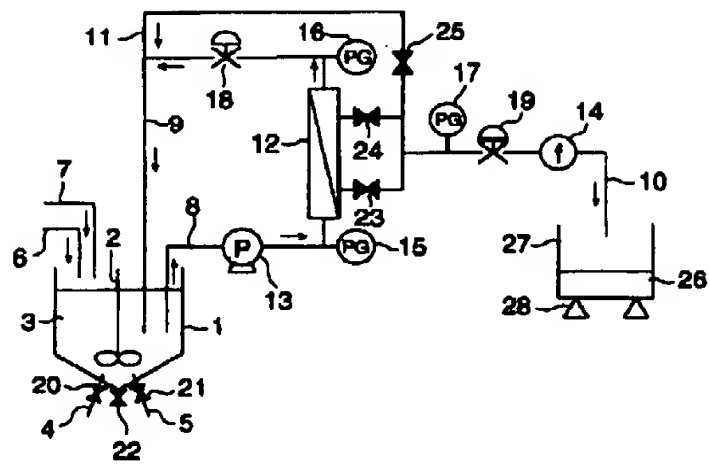
- 1 反応容器
- 2 攪拌機構
- 3 分散媒体
- 4 銀添加ライン
- 5 ハライド添加ライン
- 6 添加ライン

- 7 添加ライン
- 8 液取り出しライン
- 9 液戻しライン
- 10 透過液排出ライン
- 11 透過液戻りライン
- 12 限外濾過ユニット
- 13 循環ポンプ
- 14 流量計
- 15, 16, 17 圧力計
- 18 圧力調整用バルブ
- 19 流量調節用バルブ
- 20 銀添加バルブ
- 21 ハライド添加バルブ
- 22 液抜き取りバルブ
- 23, 24, 25 バルブ
- 26 限外濾過透過液
- 27 透過液受け容器
- 28 秤

30

40

【図1】



【図2】

